Beiträge zur Kenntnis

des

Dioxobernsteinsäureesters.

Inaugural-Dissertation

bei der

Meldung zum Doctorexamen

der hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt

im Juli 1894

von

Hermann Pauly
aus M.-Gladbach.

Bonn
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi
1894.

Vor einiger Zeit ist es Anschütz und Parlato[1]) gelungen, durch sorgfältiges Fraktioniren desjenigen Produktes, welches bei der Aetherificirung von dioxyweinsaurem Natrium mit Alkohol und trocknem Salzsäuregas erhalten wird, einen konstant siedenden Ester zu gewinnen. Sie zeigten, dass anstatt des erwarteten Dioxyweinsäureesters ein Diketodicarbonsäureester entstanden war, der sich von ersterem durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser bei der Destillation unter vermindertem Druck im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO_2R \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ CO_2R \end{array} = \begin{array}{l} CO_2R \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CO_2R \end{array} + 2H_2O$$

ableitete.

Nach Kekulé's Vorschlag ist dem Ester der Name *„Dioxobernsteinsäureester"* beigelegt worden.

Der Dioxobernsteinsäureester ist durch seine grosse Neigung ausgezeichnet, sich mit Wasser zu dem farblosen Dioxyoxobernsteinsäureester zu verbinden. Durch diese Eigenschaft wirkt er bei manchen Umsetzungen, z. B. mit primären Aminen, selbst als wasserentziehendes Mittel oder als Condensationsmittel. Es sind daher derartige Reaktionen, zumal, wenn beide Ketogruppen des Esters zugleich angegriffen werden, häufig von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet. Das Hydrat des Aethers, der Dioxyoxobernsteinsäureester, reagiert wesentlich langsamer, während

---

[1]) Berl. Ber. 25. 1975.

die gebildeten Derivate im Allgemeinen dieselben sind, wie diejenigen des wasserfreien Esters.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Anschütz habe ich mich der weiteren Untersuchung des Dioxobernsteinsäureesters unterzogen. Seiner freundlichen Vermittlung verdanke ich auch das Ausgangsmaterial für meine Arbeit, welches der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen entstammte.

Die vorliegende Untersuchung zerfällt in folgende Teile:

A. Nachträge zur Kenntnis des Dioxobernsteinsäureesters:
   a) Darstellung der Ester.
   b) Methyl-, Aethyl- und n-Propylester.

B. Über den Abbau des Dioxobernsteinsäureesters zu Oxomalonsäureester und Oxalester durch Abspaltung von Kohlenoxyd.

C. Über Phenylhydrazinderivate des Dioxobernsteinsäureesters:
   I. Osazone
      a) des Aethylesters:
         1. α-Osazon,
         2. β-Osazon,
         3. γ-Osazon,
         4. Derivate der Osazone,
         5. Übergänge der Osazone in einander.
      b) des Propylesters.
      c) Diphenylhydrazin und Aethylester.
   II. Monohydrazone des Aethylesters:
      1) α-Monohydrazon,
      2) β-Monohydrazon,
      3) Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Monohydrazone.

A. Nachträge zur Kenntnis des Dioxobernsteinsäureesters.

a) Darstellung der Ester.

Der seither zur Gewinnung der Dioxobernsteinsäureester ausgearbeitete Weg führte nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten zu guten Ausbeuten und war zur Erlangung grösserer Quantitäten der Ester etwas umständlich. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man folgendermassen verfährt:

Reines dioxyweinsaures Natrium [1]) wird mit der zweieinhalb- bis vierfachen Menge des betreffenden absoluten Alkohols übergossen, und das in einem hohen Standglas befindliche Gemisch durch Einleiten trocknen Chlorwasserstoffs bis zur Sättigung unter Eiskühlung esterificiert. Das verschlossene Gefäss bleibt so lange in Eiswasser stehen, bis sich das gebildete Kochsalz abgesetzt hat. Zusatz von gewöhnlichem Aether beschleunigt die Abscheidung. Man hebt nun die fast farblose, klare Flüssigkeit ab, gewinnt die letzten Reste durch Schütteln des Niederschlags mit Aether, Absitzenlassen und Abheben und entfernt Alkohol, Aether und Salzsäure durch Destillation im Vacuum. Es ist im Interesse guter Ausbeute notwendig, das zurückbleibende dickflüssige Öl zur Vertreibung der letzten Spuren Salzsäure mehrfach mit Alkohol zu versetzen und denselben wieder abzudestillieren. Schliesslich unterwirft man den Rückstand der Destillation unter

---

[1]) Dioxyweinsaures Natrium wird rein erhalten, indem man es mit der doppelten Menge Wasser übergiesst, absitzen lässt, filtriert und mit Alkohol und Aether nachwäscht. Im Waschwasser findet sich stets Tartronsäure, die durch Barythydrat als Baryumsalz ausgefällt wird.

vermindertem Druck und erhält sofort reinen und orangerot gefärbten Dioxobernsteinsäureester, wenn man die Vorlage durch eine kleine daruntergestellte Flamme bis nahe zum Siedepunkt des Esters erwärmt. Die Ausbeuten überschreiten gewöhnlich 60 pct. der für den Ester berechneten theoretischen Menge.

b) Der Dioxobernsteinsäuremethylester ist bereits von Anschütz und Parlato beschrieben worden. Er bildet ein sehr zähflüssiges, orangefarbenes Öl vom Siedepunkt 108° unter 10 mm Druck.

Derselbe wurde analysiert:

0,1508 g Substanz lieferten 0,2277 g Kohlensäure und 0,0430 g Wasser.

	Berechnet für: $C_6H_6O_6$	Gefunden:
C	41,38 %	41,18 %
H	3,45 %	3,17 %
O	55,17 %	—

Der Dioxobernsteinsäureaethylester ist ebenfalls schon bekannt. Er siedet unter einem Druck von

10 mm bei 114° [Bad 120—123°]
12 mm bei 117° [Bad 125—130°]
18 mm bei 126—127° [Bad 135—140°].

Den Schmelzpunkt seines Hydrates fand ich zu 112°. Dasselbe verliert erst bei 150° unter Orangefärbung alles Wasser. Übergiesst man es mit Acetylchlorid, so liefert es einen bei 147° schmelzenden, schwer löslichen Körper, der nicht näher untersucht wurde.

Der Dioxobernsteinsäurenormalpropylester entsteht, wenn bei der Esterification normaler Propylalkohol zur Verwendung kommt, im Gegensatz zum Methylester, der bei der Destillation viel Zersetzungs-

produkte liefert, in guter Ausbeute. Der Ester siedet unter 13 mm Druck bei 136—138°.

Er wurde analysiert:

0,3892 g Substanz [1]) lieferten 0,7520 g Kohlensäure und 0,2390 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C 52,17 %	52,69 %
H 6,09 %	6,82 %
O 41,74 %	—

Das tieforangefarbene Öl entfärbt sich beim Liegen an feuchter Luft und scheidet allmählich sein Monohydrat in feinen, federartigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 78° aus.

Schon Anschütz und Parlato [2]) machen auf die Bildung eines hochsiedenden Nebenproduktes aufmerksam, welches bei der Destillation des Aethylesters stets erhalten wird. Ich habe den entsprechenden Körper auch beim Methylester beobachtet. Derselbe bildet ein sehr dickflüssiges, blassgelbes Öl, bei 185° bis 186° unter 13 mm Druck siedend. Nach längerem Liegen erstarrt es teilweise zu einer aus Aether in kleinen, farblosen Rhomben krystallisirenden Masse. Mit Phenylhydrazin liefern diese Nebenprodukte andere Derivate als die Dioxobernsteinsäureester.

Auf eine nähere Untersuchung der aufgeführten Körper habe ich mich nicht eingelassen.

---

[1]) Die Zahlen beziehen sich auf nur 2 mal destillirten Ester, um denselben auf Reinheit zu prüfen.

[2]) Berl. Ber. 25. 1978.

B. Über den Abbau des Dioxobernsteinsäureesters zu Oxomalonsäureester und Oxalester durch Abspaltung von Kohlenoxyd.

Unterwirft man das nach der Esterification von dioxyweinsaurem Natrium und Abdestillieren von Alkohol und Salzsäure zurückbleibende, dicke Öl der Destillation im Vacuum, so geht zunächst der grösste Teil als reiner Dioxobernsteinsäureester über. Lässt man nun die Badtemperatur allmählich steigen, so tritt — häufig unter Sinken des Thermometers — eine Zersetzung ein, und es findet sich im Destillat mehr oder weniger Oxomalonsäureester vor, während der theerartige, zersetzte Rückstand deutlich nach Oxalester riecht. In einigen wenigen Fällen, und zwar besonders dann, wenn kein reines Ausgangsmaterial verwandt und nach der Aetherification die letzten Spuren von Salzsäure durch Alkoholzusatz nicht sorgfältig verjagt worden waren, trat die Zersetzung schon zu Beginn der Destillation ein, und es wurden ansehnliche Mengen von Oxomalonsäureester gewonnen.

Die anfangs gehegte Vermutung, das zur Verwendung gekommene Natriumsalz enthalte vielleicht auch Mesoxalsäure, bestätigte sich nicht, es war darin von verunreinigenden Säuren nur Tartronsäure nachweisbar. Das Auftreten von Oxomalonsäureester liess sich demnach nur auf eine Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters zurückführen.

Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an, um diese Zerlegung künstlich zu bewirken.

Sie verlief am glattesten, als 25 g reiner Dioxobernsteinsäureester mit 5 ccm des durch Erhitzen zersetzten, schwarzbraunen Rückstandes vermischt und einer vorsichtigen Destillation im Vacuum unterworfen

wurden. Es wurde dabei so verfahren, dass der Fraktionskolben nur mit seiner untersten Oberfläche in das auf wenige Grade über den Siedepunkt des Oxomalonsäureesters erwärmte Paraffinbad eingetaucht wurde. Unter gleichmässigem Schäumen des Kolbeninhaltes ging anstatt gelbrot gefärbten Dioxobernsteinsäureesters fast alles als eine blass grünlichgelbe, bewegliche Flüssigkeit über, während die Menge der zurückbleibenden Zersetzungsmassen nicht merklich zugenommen hatte. Nach nochmaliger Destillation wurden etwa 18 g reiner Oxomalonsäureester, bei 92° bis 94° [Bad 100—105°] unter einem Druck von 10 mm siedend, erhalten.

Der von Anschütz und Parlato[1]) entdeckte Oxomalonsäureester ist gekennzeichnet durch seinen Übergang in den bei 57° schmelzenden, von Conrad und Brückner[2]) beschriebenen Mesoxalsäureester oder Dioxymalonsäureester beim Stehen an feuchter Luft, der durch Erhitzen auf 40° im Vacuum Wasser abspaltet, um sich in den Oxomalonsäureester zurückzuverwandeln. Durch Zersetzung entstandener Oxomalonsäureester war daher leicht zu charakterisieren.

Weniger befriedigend verliefen die Versuche, reinen Dioxobernsteinsäureester für sich unter gewöhnlichem Druck zu zersetzen.

Über freier Flamme zerfiel der Ester fast vollständig. Wurden aber 10 g reiner Ester 4—5 Stunden lang im Wood'schen Metallbad auf 280—290° erhitzt, so wurde seine orangerote Farbe bald dunkler und es begann eine ruhige Gasentwicklung. Ausser einem sehr stechend, unangenehm riechenden Gase spaltete

---

[1]) Berl. Ber. **25**. 3614.
[2]) Berl. Ber. **24**. 3000.

sich Kohlenoxyd in grosser Menge ab, das mit blassbläulicher Flamme zu Kohlensäure verbrannte und aus Palladiumchlorür metallisches Palladium fällte. Das Destillat bestand aus annähernd 5 g Oxomalonsäureester neben wenig Oxalester.

Das Auftreten von Oxalsäureester war offenbar auf eine weitere Zersetzung zunächst entstandenen Oxomalonsäureesters zurückzuführen. Es wurde daher versucht, von reinem Oxomalonsäureester ausgehend, einen analogen Zerfall zu bewirken. Je 10 g Ester wurden anfangs auf 180°, dann einige Stunden auf 150° erhitzt. Auch diesmal ging eine reichliche Kohlenoxydentwicklung vor sich, nach deren Beendigung 4—5 g reinen Oxalesters gewonnen wurden. Ich erkannte denselben an seinem Siedepunkt, dem durch Einleiten trocknen Ammoniaks ausgeschiedenen Oxamid, sowie an seinem in Essigsäure unlöslichen Calciumsalz. Als Rückstand blieb nach der Destillation eine dunkel gefärbte, theerige Masse zurück.

Oxalester, Oxomalonsäureester und Dioxobernsteinsäureester sind die Anfangsglieder einer homologen Reihe, bei der die Homologie durch die Carbonylgruppe bedingt ist:

$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$
$\dot{C}O_2C_2H_5$	$\dot{C}O$	$\dot{C}O$
	$\dot{C}O_2C_2H_5$	$\dot{C}O_2C_2H_5$
Oxalester	Oxomalonsäureester	Dioxobernsteinsäureester.

Die Spaltung von Dioxobernsteinsäureester in Oxomalonsäureester und Kohlenoxyd und von Oxomalonsäureester in Oxalsäureester und Kohlenoxyd stellt einen Abbau vom höchsten Gliede der Reihe zum niedrigsten dar.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob bei der Zersetzung aus der Atomkette Ketogruppen

eliminiert würden, und die Enden sich wieder zusammenschlössen; wenn man sich aber daran erinnert, dass Oxalester mit metallischem Natrium oder Natriumalkoholat weiter unter Kohlenoxydabgabe zu Kohlensäureester zerfällt, so hat die Vermutung, dass die Carbaethoxyl-gruppe Kohlenoxyd abgiebt, und die frei gewordene Oxaethyl-gruppe an die benachbarte Ketogruppe tritt, eine gewisse Berechtigung. Eine Entscheidung darüber, ob das Eine oder Andere stattfindet, lässt sich bis jetzt noch nicht fällen.

Als Nebenprodukte wurden — besonders bei längerem Erhitzen des Dioxobernsteinsäureesters auf 280° — hochsiedende Ester erhalten, von welchen ein in beträchtlicher Menge entstehendes, bei 155—160° unter 13 mm Druck siedendes, dickflüssiges, farbloses Öl sich herausarbeiten liess. Beim Verseifen mit Natronlauge, Hinzufügen von Salzsäure, Eindampfen und Trennen vom abgeschiedenen Kochsalz hinterblieb eine feste, in Alkohol schwer lösliche Säure, die auf dem Platinspatel erhitzt verkohlte.

Ähnliche Erscheinungen wie die oben beschriebenen sind vor Kurzem auch von W. Wislicenus[1]) bei der Destillation von Oxalessigester und ähnlichen Körpern unter Luftdruck beobachtet worden.

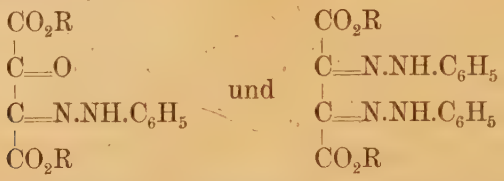
W. Wislicenus schlägt für diese Zersetzung die Bezeichnung „*Kohlenoxydspaltung*“ vor und stellt sie als dritte neben die bekannte „Ketonspaltung“ und die „Säurespaltung“ des Oxalessigesters.

---

[1]) Berl. Ber. **27**. 792.

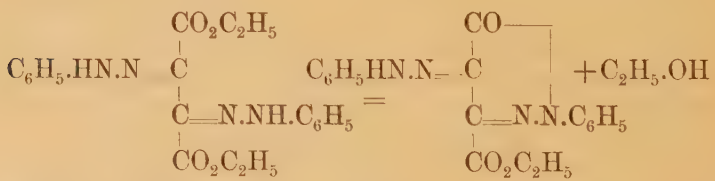
C. Über Phenylhydrazinderivate des Dioxobernsteinsäureesters.

Als α-Diketon muss der Dioxobernsteinsäureester mit Phenylhydrazin zwei Derivate, ein Monohydrazon und ein Dihydrazon oder Osazon liefern von der Zusammensetzung:



Anschütz und Parlato[1]) erhielten ein Osazon vom Schmp. 120—121°. Dasselbe bildet sich nach Anschütz und Geldermann[2]) auch aus rohem Dioxyweinsäureaethylester und Phenylhydrazin.

Beim Kochen mit Eisessig lieferte das Osazon unter Alkoholabspaltung und Ringschliessung den Phenylhydrazon-phenylketopyrazolon carbonsäure aethylester nach der Gleichung:



Unter besonderen Bedingungen schienen nun noch andere Phenylhydrazinabkömmlinge entstehen zu können; bestimmte Thatsachen liessen sich indessen nicht feststellen. Ich habe daher die Untersuchung der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dioxobernsteinsäureester von Neuem aufgenommen, und es hat sich eine

[1]) Berl. Ber. **25**. 1978.
[2]) Ann. **261**. 130.

Reihe von bis jetzt in ihrer Art noch nicht bei Osazonen beobachteten Thatsachen ergeben, welche ich im Folgenden eingehend behandeln werde.

Ausser dem oben erwähnten Osazon entstehen nämlich unter anderen Bedingungen noch zwei andere Osazone und neben diesen zwei verschiedene Monohydrazone. Ihre Verschiedenheit geht zunächst aus ihren physikalischen Eigenschaften in Bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt hervor. Die Körper seien als α-, β- und γ-Osazon und als α- und β-Monohydrazon unterschieden.

I. Osazone.

Die Osazone des Aethylesters werden nicht zu gleicher Zeit erhalten. Das oben erwähnte, bereits von Anschütz und Geldermann erhaltene Osazon vom Schmelzpunkt 120°, welches als α-Osazon bezeichnet sei, bildet sich nämlich ausschliesslich bei der Einwirkung berechneter Mengen oder überschüssigen Phenylhydrazins (es wurde stets die freie Base angewandt) auf den Dioxobernsteinsäureaethylester. Ist hingegen die Menge des letzteren vorwiegend, so entstehen die beiden anderen. Diese Bedingungen scheinen jedoch nur für den Aethylester Geltung zu haben. Schon für den nächst höheren homologen normalen Propylester sind dieselben vollständig andere. Zwar leiten sich auch von diesem drei Osazone ab, die in physikalischer Hinsicht die Analoga der Osazone des Aethylesters sind, aber dieselben entstehen gleichzeitig. Übrigens wurden die Osazone des Propylesters weniger eingehend von mir untersucht, da die Bearbeitung der Phenylhydrazinabkömmlinge des Aethylesters sehr viel Zeit in Anspruch nahm.

a) **Osazone des Aethylesters.**

1. α-Osazon.

Die Darstellung von α-Osazon sei hier zur Unterscheidung von den beiden anderen Osazonen noch einmal beschrieben.

Versetzt man 10 g Aethylester in 6 g absolutem Alkohol gelöst, allmählich mit 10,5—11 g freien Phenylhydrazins — die Reihenfolge ist gleichgültig — unter Eiskühlung und gutem Vermischen der Flüssigkeiten, so färbt sich bald das Gemisch roth. Vorsichtige Kühlung ist wegen der Heftigkeit der Reaktion und im Interesse guter Ausbeuten wesentlich. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte scheiden sich aus der Lösung glänzende Krystallmassen aus. Man löst alles, ohne zu erwärmen, in Aether, lässt durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren und erhält so α-Osazon in schwach gelblichgrün gefärbten, prachtvollen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmelzpunkt 120° bis 121°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Aether, Aceton und Ligroin.

Die Analysen [1]) gaben auf die Formel eines Osazons stimmende Werte:

1. 0,1925 g Substanz lieferten 0,4418 g Kohlensäure und 0,1055 g Wasser.

2. 0,1630 g Substanz lieferten 0,3747 g Kohlensäure und 0,0883 g Wasser.

3. 0,2751 g Substanz lieferten 34,6 ccm Stickstoff bei 18° und 763 mm Druck.

---

[1]) Die Analysen sind der schon erwähnten Mitteilung von Anschütz und Parlato entnommen, Berl. Ber. **25**. 1978.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{20}H_{22}O_4N_4$		1.	2.	3.
C	62,83 %	62,59 %	62,69 %	—
H	5,76 %	6,09 %	6,01 %	—
O	16,75 %	—	—	—
N	14,66 %	—	—	14,67 %

Es wurde die Löslichkeit des Osazons in Aether bestimmt:

10 ccm Aether lösten nach einstündigem Stehen in Eiswasser bei 0°:

0,450 g
0,443 g
0,438 g

im Mittel 0,447 g α-Osazon.

Herr Prof. Dr. Hintze in Breslau hatte die Freundlichkeit, eine Krystallmessung vorzunehmen, wofür ich demselben an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Er teilt mir darüber folgendes mit:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}75684 : 1 : 0{,}87018$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= 121^0\ 59'\ 40'' \\ \beta &= 115^0\ 29'\ 20'' \\ \gamma &= 85^0\ 56'\ 30'' \\ A &= 123^0\ 41' \\ B &= 117^0\ 40' \\ C &= 101^0\ 51' \end{aligned}\right\} \text{wahre Winkel im vorderen oberen Octanten rechts.}$$

Beobachtete Formen:

$a = (100)_\infty P_\infty$, $b = (010)_\infty \breve{P}_\infty$, $c = (001)oP$,
$m = (1\bar{1}0)_\infty{}'_{,}P$, $v = (\bar{1}01)_{,}P_{,\infty}$, $w = (0\bar{1}1)'\breve{P}_{,\infty}$,
$o = (\bar{1}\bar{1}1)P_{,}$.

Winkeltabelle:

	berechnet:	beobachtet:
a : b = 100 : 010	—	*78° 9′
a : c = 100 : 001	—	*62° 20′
b : c = 010 : 001	—	*56° 19′
m : a = $\bar{1}10$: $\bar{1}00$	43° 22′	43° 20′
m : b = $\bar{1}10$: 010	58° 29′	58° 27′
m : c = $\bar{1}10$: 00$\bar{1}$	89° 7′	89° 7′
v : a = 10$\bar{1}$: 100	59° 53½′	59° 57′
v : b = 10$\bar{1}$: 0$\bar{1}$0	69° 46½′	69° 42′
v : c = 10$\bar{1}$: 00$\bar{1}$	57° 46½′	57° 45′
w : a = 01$\bar{1}$: $\bar{1}$00	69° 30′	69° 20′ appr.
w : b = 01$\bar{1}$: 010	73° 57′	73° 53′
w : c = 01$\bar{1}$: 00$\bar{1}$	49° 44′	49° 49′
o : a = 11$\bar{1}$: 100	—	*50° 16′
o : b = 11$\bar{1}$: 010	65° 49′	65° 55′
o : c = 11$\bar{1}$: 00$\bar{1}$	—	*85° 5′

Die hellgelben Krystalle sind dicksäulenförmig nach c, a und v gestreckt nach der Makrodiagonalen; bisweilen stark nach der Basis c abgeplattet.

2. β-Osazon. Versetzt man 8 g Phenylhydrazin in 6 g absolutem Alkohol mit einem Überschuss von Dioxobernsteinsäureaethylester, 10—12 g, unter guter Kühlung mit Eiswasser, so erstarrt nach kurzer Zeit das Gemisch zu einer breiigen, gelben Masse. Man wäscht dieselbe mit sehr wenig Aether mehrere Male auf dem Filter aus, bis der Aether nicht mehr mit dunkelgelber Farbe durchfliesst. Es bleibt schwerer, als die später beschriebenen, zugleich entstehenden Monohydrazone, in Aether lösliches β-Osazon neben geringen Mengen eines dritten, γ-Osazons, zurück. Von

letzterem, in Aether fast unlöslichem Osazon trennt man weiter mit Aether, der mit $^1/_4$ Chloroform vermischt ist. β-Osazon geht dabei in Lösung und krystallisiert beim freiwilligen Verdunsten in aus feinen, stark glänzenden, lichtbrechenden, grünlichgelb gefärbten Prismen bestehenden Rosetten oder Büscheln aus. Dieselben schmelzen, langsam erwärmt, bei 136°, indem sie gleichzeitig unter Rotfärbung trüb werden, um über 150° unter Zersetzung zum zweiten Mal zu schmelzen. Rasch erhitzt (10° in etwa 60 Sek.) schmelzen sie glatt bei 137°.

Die Analysen stimmten ebenfalls auf das Osazon:

1. 0,2200 g Substanz lieferten 0,5046 g Kohlensäure und 0,1160 g Wasser.

2. 0,3321 g Substanz (umgelagert aus α-Osazon, siehe unten) lieferten 39,8 ccm Stickstoff bei 9° und 764 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{20}H_{22}O_4N_4$		1.	2.
C	62,83 %	62,56 %	—
H	5,76 %	5,86 %	—
N	14,66 %	—	14,49 %.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab folgende Zahlen:

10 ccm trockner Aether lösten nach einstündigem Stehen in Eiswasser bei 0°:

0,045 g
0,044 g
0,046 g

im Mittel 0,045 g β-Osazon.

β-Osazon ist also 10 mal schwerer in Aether löslich als α-Osazon.

3. γ-Osazon.

Das dritte Osazon entsteht immer neben dem

β-Osazon. Es tritt in mehr oder weniger geringen Mengen auf, wenn auf Phenylhydrazin überschüssiger Dioxobernsteinsäureaethylester einwirkt. Je geringer der Überschuss an Ester ist, um so schlechter ist auch die Ausbeute an γ-Osazon. Bis zu 25 pct. entsteht es, wenn man 10 g absoluten Alkohol unter Eiskühlung mit trockner schwefliger Säure sättigt. Schweflige Säure wird bei 0° von Alkohol, Aether und Benzol in solchen Mengen aufgenommen, dass das Volumen der Flüssigkeiten um beinahe die Hälfte zunimmt. In die gesättigte alkoholische Lösung trägt man 10 g abgekühltes, freies Phenylhydrazin ein. Nach kurzer Zeit füllt sich das Gefäss mit einer weissen, aus Krystallblättchen bestehenden Masse, dem von E. Fischer[1]), sowie von Michaelis und Ruhl[2]) beschriebenen Additionsprodukt von schwefliger Säure an Phenylhydrazin, $C_6H_5N_2H_3.SO_2$. Jetzt fügt man unter Kühlen mit Eiskochsalzmischung 10—12 g abgekühlten Dioxobernsteinsäureaethylester hinzu. Unter Zerfall der additionellen Verbindung entweichen Ströme von schwefliger Säure und bald darauf erstarrt der Inhalt des Gefässes zu einem festen Brei. Letzteren übergiesst man mit einem Gemisch von Chloroform und Aether, in dem sich alle anwesenden Hydrazone und Osazone mit Ausnahme von γ-Osazon lösen, welches aus mehr Chloroform oder Benzol umkrystallisiert in feinen, blass grünlich gefärbten Nädelchen, bei sehr langsamer Krystallisation in flachen, vierkantigen Prismen erhalten wird. γ-Osazon schmilzt beträchtlich höher als α- und β-Osazon, und zwar unscharf bei 174° unter Zersetzung und Schwarzfärbung bei raschem Erhitzen. Wärmt

[1]) Ann. **190**. 124.
[2]) Berl. Ber. **23**. 475.

man langsamer an, so färbt es sich schon früher dunkel und schmilzt unbestimmt über 160°.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. 0,1631 g Substanz lieferten 0,3762 g Kohlensäure und 0,0834 g Wasser.

4. 0,1718 g Substanz lieferten 20 ccm Stickstoff bei 4° und 764 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{20}H_{22}O_4N_4$	1.	2.
C	62,83 %	62,91 %	—
H	5,76 %	5,68 %	—
N	14,66 %	—	14,38 %.

Löslichkeitsbestimmung: 10 ccm trockner Aether lösten nach einstündigem Stehen in Eiswasser bei 0°:

0,003 g
0,003 g
0,0027 g

im Mittel 0,0029 g γ-Osazon.

γ-Osazon ist demnach in Aether etwa 15 mal so schwer löslich, als β-Osazon und beinahe 150 mal so schwer, als α-Osazon.

4. Derivate der Osazone.

α. Beim Kochen mit Eisessig zeigen β- und γ-Osazon dasselbe Verhalten wie α-Osazon. Wir sahen oben[1]), dass α-Osazon unter Alkoholabspaltung und Ringbildung in den Phenylhydrazon-phenylketopyrazoloncarbonsäureester übergeht: β- und γ-Osazon liefern beim Kochen mit Eisessig genau denselben Körper. Indessen geht diese Ringschliessung, welche man nach dem Vorschlag von Anschütz im Hinblick auf den Namen „Lactam“ als „*Lactazambildung*“ bezeichnen kann,

[1]) Siehe Seite 12.

nicht bei α- und γ-Osazon mit der gleichen Leichtigkeit, wie beim β-Osazon vor sich. Gerade hier ist die Neigung dazu so gross, dass der geringste Anstoss, wie gelindes Erwärmen, besonders aber, wenn Säuren, Basen oder auch Wasser zugegen sind, genügt, um Lactazambildung hervorzurufen. Wenn man ferner das, was sich im weiteren Verlauf der Abhandlung zeigen wird, dass α- und γ-Osazon durch Wärme leicht in β-Osazon überführbar sind, in Erwägung zieht, so erscheint es sehr fraglich, ob α- und γ-Osazon direkt das Ketopyrazolon bilden können, oder ob nicht vielmehr beim Kochen erst Umlagerung in die β-Modifikation und dann Ringschliessung stattfindet. Hierfür spricht auch der Umstand, dass γ-Osazon, welches schwerer in β-Osazon übergeht als α-Osazon, ebenfalls beträchtlich langsamer Lactazambildung vollzieht, als jenes.

Auf eine Beschreibung des schon von Anschütz und Parlato [1]), sowie von W. Wislicenus und Scheidt [2]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Aethoxalyloxalessigester erhaltenen Ketopyrazolons brauche ich hier nicht weiter einzugehen.

β. Oxydationsmitteln gegenüber zeigt α-Osazon ein von seinen Isomeren abweichendes Verhalten. Es liefert nämlich allein einen charakterisierbaren Körper, während diese mit denselben Mitteln behandelt nur braunschwarze, klebrige, nach Chinon riechende Massen bilden.

Nach v. Pechmann [3]) geben Osazone bei der Oxydation, beispielsweise mit Kaliumbichromat, die beiden in den Imidogruppen der Phenylhydrazinreste

[1]) Berl. Ber. **25**. 1979.
[2]) Berl. Ber. **24**. 4212.
[3]) Berl. Ber. **21**. 2753.

enthaltenen Wasserstoffatome ab, indem gleichzeitig die freigewordenen Valenzen der Stickstoffatome in Bindung treten und so einen Ring von 2 Kohlenstoff- und 4 Stickstoffatomen schliessen. Den entstandenen Körpern hat v. Pechmann den Namen „*Osotetrazone*“ beigelegt.

Ein Osazon des Dioxobernsteinsäureaethylesters wird demnach bei der Oxydation einen Diphenylosotetrazondicarbonsäureaethylester nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C{=}N.NHC_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + O = \begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ C{=}N.N.C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ C{=}N.N.C_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + H_2O$$

liefern.

Bei der grossen Beständigkeit der Osazone gegen oxydierende Mittel und der leichten Umlagerungsfähigkeit von *a*-Osazon musste nun ein zugleich heftig und in der Kälte schnell wirkendes Mittel angewandt werden. Diesen Bedingungen entspricht nach meinen Erfahrungen am besten Chlor in statu nascendi. Bei der Oxydation verfuhr ich folgendermassen:

In eine gesättigte, ätherische Lösung von 10—20 g *a*-Osazon wurde gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen und tropfenweise concentrierte Salzsäure zugesetzt. Unter Entwicklung von Chlor färbte sich die die Flüssigkeit sofort dunkelrot. Der innerhalb weniger Minuten beendete Oxydationsprocess wurde unterbrochen, sobald die sich stets dunkler färbende, bordeauxrote Flüssigkeit einen Stich ins Bräunliche zeigte. Die klare, ätherische Lösung wurde abgegossen, der schwarze Rückstand mit warmem Aether ausgezogen, bis sich dieser nicht mehr rot färbte, und die zusammengegossene Flüssigkeit im Scheidetrichter mit

Sodalösung durchgeschüttelt. Darauf wurde die ätherische Schicht abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, filtriert und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Am oberen Rande des Gefässes setzten sich unverändertes Osazon und klebrige Massen ab, während der Boden sich mit feinen Nädelchen bedeckte. Aus heissem Alkohol oder Aether umkrystallisiert, wurde der Körper in feinen, violettschwarzen Nädelchen oder flachen, im durchscheinenden Lichte granatroten Prismen erhalten, welche bei 143,5° unter starker Zersetzung schmolzen. Der gewonnene Körper war frei von Chlor und gab auf die Formel des Diphenylosotetrazondicarbonsäureaethylesters stimmende Zahlen:

1. 0,1814 g Substanz lieferten 0,4164 g Kohlensäure und 0,0893 g Wasser.

2. 0,1825 g Substanz lieferten 0,4200 g Kohlensäure und 0,0898 g Wasser.

3. 0,2211 g Substanz lieferten 0,5106 g Kohlensäure und 0,1082 g Wasser.

4. 0,2553 g Substanz lieferten 32,6 ccm Stickstoff bei 17° und 753 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{20}H_{20}N_4O_4$		1.	2.	3.	4.
C	63,15 %	62,60 %	62,76 %	62,98 %	—
H	5,26 %	5,47 %	5,47 %	5,48 %	—
N	16,84 %	—	—	—	14,68 %
O	14,74 %	—	—	—	—
	99,99 %.				

Osotetrazone sind nach v. Pechmann[1]) leicht reducirbar zur Muttersubstanz, dem ursprünglichen Osazon.

[1]) loc. cit.

Die Reduction des Diphenylosotetrazondicarbonsäureesters verlief glatt bei Anwendung von Phenylhydrazin. Eine ätherische Lösung des Osotetrazons wurde mit einigen Tropfen freien Phenylhydrazins versetzt. Die dunkelrote Farbe der Lösung hellte sich bald zu orangegelb auf, und nach Verdunstung der Lösung wurde das oben besprochene Ketopyrazolon erhalten. Der Reaktionsmechanismus dürfte so zu erklären sein, dass bei der Reduktion zunächst α-Osazon entstand, welches dann in β-Osazon sich umlagerte und unter Lactazambildung das Ketopyrazolon lieferte.

5. Übergänge der Osazone in einander.

Die nahe Verwandtschaft der drei Osazone unter einander ergiebt sich aus ihrer Fähigkeit, in einander überzugehen. Es liess sich indessen nicht jede beliebige Umwandlung erreichen, sondern es ergab sich, dass β-Osazon allen umlagernden Mitteln gegenüber sich passiv verhielt, dass es „stabil" sei. Die einzige Veränderung, welche es zeigte, war stets nur Lactazambildung. Anders ist es mit α- und γ-Osazon, die ich beide in β-Osazon, jedoch nicht in einander umlagern konnte.

Von den üblichen, vielfach zu Umwandlungen isomerer Oxime verwandten Reagentien, wie Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Salzsäure, Alkalien u. a., ferner von Ammoniak und Aminen, musste ich zur Vermeidung der Lactazambildung des stabilen β-Osasons von vornherein absehen. Dagegen habe ich unter einigen anderen Bedingungen Umlagerungen beobachtet.

α) Bei Gegenwart von schwefliger Säure oder Jod geht α-Osazon in β-Osazon über. Beide Mittel, besonders aber das erstere, wirken schnell und ohne Lactazambildung auf α-Osazon umlagernd ein. Ich

wandte dieselben auf den Vorschlag von Herrn Prof. Anschütz hin an, der seinerzeit Maleïnsäureester durch Erwärmen mit Jod quantitativ und glatt in die entsprechenden Fumarsäureester übergeführt hatte [1]).

Versuche: Je 3 g α-Osazon wurden bei gewöhnlicher Temperatur in Aether gelöst und die Lösung bei 0° mit schwefliger Säure gesättigt. Nach zweitägigem Stehen und Verdunsten des Aethers wurde β-Osazon in quantitativer Ausbeute erhalten.

Derselbe Versuch mit 0,15 g Jod angesetzt führte nach 5 Tagen zum gleichen Resultat.

β) In der Wärme und beim Umkrystallisieren gehen α- und γ-Osazon in β-Osazon über.

γ. Dasselbe findet statt beim längeren Stehen in Lösung an der Luft, besonders im Sonnenlicht.

Versuche: 13 g α-Osazon wurden in ätherischer Lösung an der Luft stehen gelassen. Während der Aether allmählich verdunstete, krystallisierten zuerst nach 4 Tagen beträchtliche Mengen unverändert aus. Nach weiteren 4 Tagen schieden sich 2,5 g β-Osazon aus, und noch 8 Tage später war mit Ausnahme eines kleinen Restes α-Osazon [0,5 g] alles Übrige [4 g] in β-Osazon umgelagert: in 16 Tagen also etwa 50 pct.

Von je 1 g α-Osazon, in Aether gelöst, war nach 4 Tagen dasjenige, welches im direkten Sonnenlicht gestanden hatte, zum kleinen Teil umgewandelt, während das andere, das im Dunkeln gestanden hatte, unverändert war.

Je 3—4 g γ-Osazon wurden in einem Falle 6, im anderen 8—9 Wochen in Chloroform gelöst stehen gelassen. Beide waren fast vollständig in β-Osazon übergegangen.

[1]) Vergl. Berl. Ber. **12**. 2282.

δ) α-Osazon lagert sich freiwillig in β-Osazon um.

Versuch: 3 g α-Osazon wurden in 60 ccm über Natrium getrockneten Aethers bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, und die Lösung unter Abschluss des Lichtes unter einer sorgfältig von jeder Spur Säure und Base befreiten Glasglocke in trockener, neutraler Wasserstoffatmosphäre 4 Wochen lang stehen gelassen. Hierauf wurde trockener, neutraler Wasserstoff durch die Glocke geleitet (etwa 10 Tage lang), bis aller Aether freiwillig verdunstet war. Ungefähr 0,6 g α-Osazon waren in β-Osazon umgewandelt.

---

b) Osazone des normalen Propylesters.

Die Nebenprodukte, die ich bei der Darstellung der Osazone des Propylesters erhielt, muss ich des Zusammenhangs halber in diesem Abschnitt mit einbegreifen.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dioxobernsteinsäurenormalpropylester wurde unter dreierlei verschiedenen Bedingungen vorgenommen:

1. Aequimoleculare Mengen von Phenylhydrazin und n.-Propylester,
2. überschüssiges Phenylhydrazin und n.-Propylester, und
3. kleiner Überschuss von Ester und Phenylhydrazin bei Gegenwart schwefliger Säure.

Der erste und zweite Versuch lieferte nach meinen Beobachtungen keine Osazone, während der dritte drei Osazone nebeneinander ergab. Letzterer wird später beschrieben werden.

Versuch 1 und 2: Liess ich auf 9,5 g, bezüglich 14 g Phenylhydrazin in 8 g normalem Propylalkohol

unter Eiskühlung 10 g Propylester einwirken, so entstanden zwei Produkte, welche leicht durch Aether sich trennen liessen, nämlich:

α) Ein unlösliches, bei Versuch 2 in grösserer Menge entstehendes Pulver. Dasselbe krystallisierte aus viel kochendem Eisessig in feinen, glänzenden, fast farblosen Blättchen, die durch Waschen mit Alkohol und Aether rein erhalten wurden. Die Substanz erwies sich in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und schmolz bei 263° unter Zersetzung. Der Körper ist beständig beim Kochen mit Eisessig, er löst sich in concentrierter Schwefelsäure mit schön carmoisinroter Farbe. Beim Kochen mit Natronlauge wird er verseift und scheidet auf Zusatz von Salzsäure einen in Alkali leicht löslichen, glänzenden Niederschlag ab. Analysen des Körpers ergaben folgende Werte:

1. 0,2133 g Substanz lieferten 0,4810 g Kohlensäure und 0,1094 g Wasser.

2. 0,1840 g Substanz lieferten 31,4 ccm Stickstoff bei 18° und 758 mm Druck.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	61,51 %	—
H	5,70 %	—
N	—	19,65 %.

Eingehender habe ich mich mit dieser Substanz, da dieselbe weder ihren Eigenschaften nach, noch der Analyse nach ein Phenylhydrazon oder Osazon des Propylesters war, nicht beschäftigt.

β) Die in Aether lösliche Substanz krystallisierte beim Verdunsten in filzigen, aus feinen weissen Härchen bestehenden Büscheln aus, die bei 112° unter Zersetzung schmolzen. Die Analysen gaben auf die

Formel eines Osazons plus zwei Moleküle Wasser stimmende Werte:

1. 0,2297 g Substanz lieferten 0,4934 g Kohlensäure und 0,1414 g Wasser.

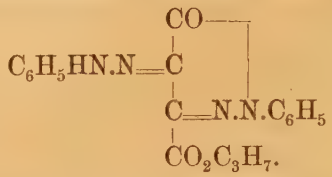
2. 0,2915 g Substanz lieferten 31,2 ccm Stickstoff bei 17° und 754 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{22}H_{30}N_4O_6$	1.	2.
C	59,19 %	58,60 %	—
H	6,73 %	6,83 %	—
N	12,56 %	—	12,33 %
O	21,52 %	—	—

Der Körper ist wohl als ein Additionsprodukt von Phenylhydrazin an den Propylester aufzufassen, ähnlich konstituiert, wie die Additionsprodukte von Ammoniak an Aldehyd, Hydroxylamin an Chloral und Formamid an Chloral. Die Substanz zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren in trockenem Zustande, leicht in Lösung. Wurde aus ätherischer Lösung krystallisiertes Additionsprodukt mit der Mutterlauge stehen gelassen, so löste sich unter Rotfärbung alles wieder auf, und nachdem die Lösung verdunstet war, wurden zwei neue Substanzen erhalten: 1. Gelbe Blättchen, die wie der ursprüngliche Körper bei 112°, jedoch ohne Zersetzung schmolzen. Dieselben waren beim Kochen mit Eisessig beständig und zeigten mit concentrierter Schwefelsäure dieselbe carmoisinrote Färbung, wie der bei 263° schmelzende Körper. 2. Osazone des Propylesters, die unten näher besprochen werden.

γ) Kocht man das Additionsprodukt mit Eisessig, so färbt es sich tiefrot und scheidet beim Behandeln mit Sodalösung ein rotes, allmählich breiartig erstarrendes Öl aus, welches auf einen Thonteller ge-

strichen einen festen Körper zurücklässt. Aus heissem Alkohol krystallisiert dieser in feinen, orangeroten, verfilzten Nädelchen, die bei 115° schmelzen und dem Ketopyrazolon des Aethylesters täuschend ähnlich sehen. Er ist der Analyse nach der Phenylhydrazon-phenyl-ketopyrazoloncarbonsäurenormalpropylester:



0,2023 g Substanz lieferten 27,9 ccm Stickstoff bei 16,2° und 757,5 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_{19}H_{18}O_3N_4$	
N	16,00 %	16,00 %.

Wesentlich anders verlief die Reaktion bei Versuch 3, nämlich der Einwirkung von überschüssigem Ester auf Phenylhydrazin bei Gegenwart schwefliger Säure.

10 g Phenylhydrazin wurden in 8 g mit schwefliger Säure bei 0° gesättigtem Propylalkohol mit 12 g Dioxobernsteinsäure-n.-propylester versetzt. Zur Trennung der entstandenen Produkte wurden die nach der Umsetzung ausgeschiedenen gelben Massen mit Chloroform-Aether übergossen, wobei ein grosser Teil in Lösung ging.

a) Zurückblieb ein gelbes, schwer lösliches Pulver, welches mit Aether ausgewaschen bei 140° unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmolz. Die Analyse stimmte auf das Osazon des Propylesters der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CO_2C_3H_7 \\ | \\ C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO_2C_3H_7. \end{array}$$

0,1985 g Substanz lieferten 23,5 ccm Substanz bei 17,3° und 756 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{26}O_4N_4$	
N 13,66 %	13,67 %.

β) Aus der Lösung schieden sich zunächst die oben erwähnten additionellen Verbindungen von Phenylhydrazin an schweflige Säure und von Phenylhydrazin an Propylester aus, letztere in geringer Menge. Beim Eindunsten krystallisierten darauf gelbe Tafeln, die aus Aether in kanariengelben Rhomben vom Schmelzpunkt 114—115° erhalten wurden. Der Körper ist ein Isomeres des oben beschriebenen Osazons, was durch eine Stickstoffanalyse bestätigt wurde:

0,2286 g Substanz lieferten 27 ccm Stickstoff bei 17° und 758,5 mm Druck:

Berechnet:	Gefunden:
N 13,66 %	13,67 %.

γ) Die letzten Mutterlaugen enthalten noch ein leicht lösliches, aus Aether in Büscheln krystallisierendes Osazon, das bei 104° schmilzt. Die Analyse gab folgende Werte:

0,2707 g Substanz lieferten 31,5 ccm Stickstoff bei 18,2° und 759 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,66 %	13,41 %.

Beim Kochen mit Eisessig geben alle drei Osazone ebenso, wie die des Aethylesters, ihr entsprechendes, oben beschriebenes Ketopyrazolon vom Schmelzpunkt 115°.

Auf einige weitere Regelmässigkeiten glaube ich noch aufmerksam machen zu müssen, welche sich zwischen den Osazonen des Propylesters und denen des Aethylesters vorfinden:

1. Die Löslichkeit nimmt in beiden Fällen mit steigendem Schmelzpunkt ab;

2. die Differenzen zwischen den Schmelzpunkten der Propylesterosazone sind annähernd proportional den entsprechenden der Aethylesterosazone:

Propylester:	Differenzen	Aethylester:	Differenzen
104°	11°	120°	17°
115°		137°	
140°	25°	174°	37°

Wenn man nach den Schmelzpunktsdifferenzen der Propylesterosazone diejenigen der Aethylesterosazone berechnete, so würde theoretisch die Proportion bestehen:

$$11 : 25 = 17 : 38{,}6.$$

Bemerkenswert ist schliesslich noch, dass die Schmelzpunkte der Derivate des Propylesters niedriger liegen, als die des Aethylesters.

Zu meinem grossen Bedauern konnte ich auf die in diesem Abschnitt beschriebenen Produkte nicht näher eingehen, weil, wie oben bemerkt wurde, die Untersuchung der Phenylhydrazinabkömmlinge des Dioxobernsteinsäureaethylesters fast meine ganze verfügbare Zeit für sich in Anspruch nahm.

Das wichtigste, was sich aus den Versuchen ergeben hat, war, dass gegen meine Erwartung der dem Aethylester nahestehende Propylester vollständig anders gegen Phenylhydrazin sich verhielt; so habe ich z. B. beim Aethylester nie die Bildung einer additionellen Verbindung beobachtet, und dass bei Anwendung

aequimolekularen oder überschüssigen Phenylhydrazins bei Abwesenheit schwefliger Säure keine Osazone erhalten wurden. Auf andere Unterschiede habe ich oben schon mehrfach hinzuweisen Gelegenheit gehabt.

c) Einwirkung von as.-Diphenylhydrazin auf den Aethylester.

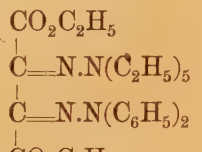
Es war für die Frage nach der Constitution der Osazone von Interesse, ob auch Hydrazine, bei welchen nur die beiden am nämlichen Stickstoffatom befindlichen Wasserstoffatome substituirbar sind, denen also im Gegensatz zum Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2$ die Formel $NH_2.N\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$ zukommt, ähnliche Isomerieverhältnisse aufwiesen mit dem Dioxobernsteinsäureester. In diesem Falle wäre es ausgeschlossen, die Isomerie der Osazone auf Strukturverschiedenheit zurückzuführen. Bei der direkten Einwirkung von as.-Diphenylhydrazin, welches zur Verwendung kam, habe ich indessen nur einen Körper entstehen sehen.

As.-Diphenylhydrazin erhielt ich nach der von E. Fischer[1]) angegebenen Methode durch Reduktion der Nitrosoverbindung des Diphenylamins mit Zinkstaub und Eisessig. Das sich bildende, durch Salzsäure gefällte Diphenylhydrazinchlorhydrat zersetzte ich mit Alkali, entzog die Base der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether, und unterwarf sie der Destillation unter vermindertem Druck. Bei 173 bis 174° unter 8 mm Druck [Bad 185—190°] sott die schwach gelblich gefärbte Base unzersetzt und wurde bei wiederholter Destillation constant bei 174—174.6° unter 9,5 mm Druck siedend erhalten.

---

[1]) Ann. **190**, 174.

Bringt man die Base in der Kälte mit der berechneten Menge Dioxobernsteinsäureaethylester zusammen, so scheidet sich bald ein schwerlösliches Osazon aus, das aus heissem Chloroform oder Benzol in feinen Nädelchen vom Schmp. 169° krystallisirt. Die Analyse gab auf die Formel:



stimmende Zahlen:

1. 0,2647 Substanz lieferten 0,6959 g Kohlensäure und 0,1383 g Wasser.

2. 0,3024 g Substanz lieferten 25,8 ccm Stickstoff bei 11° und 764,5 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{32}H_{30}O_4N_4$	1.	2.
C 71,91%	71,70%	—
H 5,62%	5,81%	—
N 10,49%	—	10,23%
O 11,98%	—	—
100,00%		

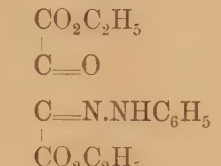
II. Monohydrazone des Aethylesters.

1. *α*-Monohydrazon.

Versetzt man eine durch Eiskochsalzmischung stark abgekühlte Lösung von 12 g Aethylester in 8 g absolutem Alkohol allmählich mit 8 g freien Phenylhydrazins, so färbt sich das Gemisch dunkelgelb und scheidet nach 24stündigem Stehen feste Massen aus. Bei der Bildung von Monohydrazonen entstehen nebenher Osazone, von welchen die leichter löslichen Mono-

hydrazone durch Aether getrennt werden. Die ätherische Lösung wird eingedunstet, und die ausgeschiedenen Massen wieder mit Aether aufgenommen, wobei noch Osazon zurückbleibt. Die Lösung wird wieder eingedunstet, mit Aether aufgenommen und so fort. Nach etwa 4—5 maliger Wiederholung dieser Operation wird Monohydrazon rein erhalten. Es krystallisirt aus Aether in grossen, goldgelben Prismen, an deren Enden parallel laufende Büschel von Prismen anschliessen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 72—73°.

Die Analysen gaben auf die Formel:



stimmende Zahlen:

1. 0,2719 g Substanz lieferten 0,5763 g Kohlensäure und 0,1381 g Wasser.

2. 0,1536 g Substanz lieferten 13 ccm Stickstoff bei 8,5° und 771 mm Druck.

3. 0,3794 g Substanz lieferten 31,7 ccm Stickstoff bei 17,5° und 756 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{16}O_5N_2$	1.	2.	3.
C 57,53%	57,80%	—	—
H 5,48%	5,64%	—	—
N 9,59%	—	10,10%	9,60%
O 27,40%	—	—	—

a-Monohydrazon löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol und warmem Aether, aus dem es sich ölig abscheidet, es ist löslich in Alkohol, in Wasser unlöslich.

Löslichkeitsbestimmung:

10 ccm trockner Aether lösten nach einstündigem Stehen in Eiswasser bei 0°:

in der Wärme ölig abgeschieden 0,169 g,
in der Kälte krystallisirt 0,182 g,
im Mittel 0,175 g α-Monohydrazon.

Das Hydrazon ist identisch mit dem von W. Wislicenus und Jensen[1]) aus Diazobenzolchlorid und Oxalessigester erhaltenen Monohydrazon des „Dioxyweinsäureesters".

2. β-Monohydrazon.

Wird eine Lösung von 6 g α-Hydrazon in Aether mit schwefliger Säure oder trocknem Säuregas bei 0° gesättigt, so krystallisirt nach einwöchentlichem Stehen in Büscheln β-Monohydrazon aus. Dasselbe entsteht auch, wenn man 10 g Dioxobernsteinsäureeester mit 4 g Phenylhydrazin versetzt, bei Anwesenheit schwefliger Säure ausschliesslich; jedoch ist es auf diesem Wege schwierig rein zu erhalten von beigemengtem Osazon, welches sich anscheinend in der Lösung von β-Monohydrazon löst und mit diesem in isomorphen Krystallen sich ausscheidet. Obgleich β-Hydrazon bei 77°, also nur um 5° höher schmilzt, als sein Isomeres und diesem äusserlich ähnlich sieht, so ist es doch ein von jenem verschiedenes chemisches Individuum. Das Aussehen seiner Krystalle ist beinahe das nämliche, jedoch besitzt es mehr die Neigung, in zu dichten Büscheln oder Rosetten vereinigten prismatischen Nadeln, als in einzelnen derben Prismen zu krystallisiren. Durch freiwilliges Verdunsten vergleichsweise angestellte Krystallisationsversuche aus Aether und Alkohol zeigten einen deutlichen Unterschied. Die Analysen lieferten folgende Werthe:

[1]) Berl. Ber. (1892) **25**. 3452.

1. 0,2060 g Substanz (umgelagert aus α-Hydrazon) lieferten 0,4350 g Kohlensäure und 0,1053 g Wasser.

2. 0,1960 g Substanz (nicht umgelagert) lieferten 16,7 ccm Stickstoff bei 14° und 746 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{16}O_5N_2$	1.	2.
C 57,53%	57,59%	—
H 5,48%	5,69%	—
N 9,59%	—	9,82%

Löslichkeitsbestimmung:

10 ccm trockner Aether lösten nach einstündigem Stehen in Eiswasser bei 0°

0,099 g β-Monohydrazon.

β-Monohydrazon ist also fast nur halb so leicht löslich in Aether, als α-Monohydrazon. Im übrigen sind die Löslichkeitsverhältnisse analog.

3. Verhalten der Monohydrazone gegen Phenylhydrazin.

Das, was mich in erster Linie bestimmt hat, in den beiden in ihren physikalischen Eigenschaften sich sehr nahe stehenden Monohydrazonen doch Isomere zu erblicken, ist ihr verschiedenartiges Verhalten gegen Phenylhydrazin.

α) Wurde eine ätherische Lösung von 3 g α-Monohydrazon mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt, so entstand α-Osazon vom Schmelzpunkt 120° neben Spuren β-Osazon und Ketopyrazolon.

β) Gegenwart von schwefliger Säure bewirkte, wie zu erwarten war, Auftreten von vorwiegend β-Osazon.

Anders ist es mit β-Monohydrazon.

γ. Wurde eine ätherische Lösung von β-Monohydrazon mit Phenylhydrazin versetzt, so beobachtete

ich nie die Bildung von α-Osazon, sondern stets von Ketopyrazolon neben Spuren β-Osazon. Hier war also zunächst wahrscheinlich β-Osazon entstanden, das durch überschüssige Base, wie wir oben sahen, Laktazambildung vorgenommen hatte.

δ. Ist dagegen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Monohydrazon schweflige Säure anwesend, so entsteht in beträchtlicher Menge γ-Osazon.

Zu einer ätherischen, mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von β-Hydrazon wurde die berechnete Menge Phenylhydrazin zugefügt. Das sich zunächst wieder bildende Additionsprodukt von schwefliger Säure an Phenylhydrazin wirkte allmählich während achttägigen Stehens auf das Hydrazon unter Bildung von γ-Osazon ein. Letzteres wurde mit Chloroform von der additionellen Verbindung, die in Chloroform unlöslich ist, getrennt. Das auskrystallisirende, aus feinen Nädelchen bestehende Produkt war frei von schwefliger Säure, liess sich ins Ketopyrazolon überführen und zeigte endlich den richtigen Schmelzpunkt 174° unter Zersetzung und Schwarzfärbung von γ-Osazon.

Schlussbetrachtungen.

Zwei isomere Monohydrazone hat man bisher nur in vereinzelten Fällen der aromatischen Reihe kennen gelernt, und zwar entstand das zweite derselben nicht, wie beim Dioxobernsteinsäureester, auch aus demselben Keton, sondern merkwürdigerweise aus dem Ketonchlorid neben seinem Isomeren, während das freie Keton immer nur das eine Hydrazon lieferte. In dieser Weise leiten sich vom Anisylphenylketon mit Phenylhydrazin und as.-Diphenylhydrazin und von dem

p-Tolylphenylketon mit as. Diphenylhydrazin[1]) mittelst ihrer Chloride je zwei Isomere ab.

Die Monohydrazone des Dioxobernsteinsäureesters sind folglich nicht nur durch ihr Vorkommen in der Fettreihe, sondern auch in der Art ihrer Entstehung ohne Analogie.

Isomere Osazone, wie die des Dioxobernsteinsäureesters, kennt man dagegen, wie schon oben erwähnt wurde, überhaupt noch nicht.

Die Osazone des Dioxobernsteinsäureesters zeigen nun in ihren Eigenschaften eine ganz auffällige Aehnlichkeit mit den von Viktor Meyer und Auwers[2]) entdeckten Benzildioximen und anderen Dioximen, bei denen ähnliche Isomerieverhältnisse, wie bei den Oximen des Benzils beobachtet worden sind.

Am deutlichsten wird die Uebereinstimmung zwischen dem Verhalten der isomeren Osazone und der isomeren Dioxime hervortreten, wenn ich die Hydroxylaminderivate des Benzils, welche am sorgfältigsten ausgearbeitet zu sein scheinen, zum Vergleich mit den Phenylhydrazinabkömmlingen des Dioxobernsteinsäureaethylesters tabellarisch zusammenstelle. Ich schliesse dann zweckmässig noch die von Nussbaum[3]) aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin erhaltenen isomeren Methylglyoximcarbonsäure-

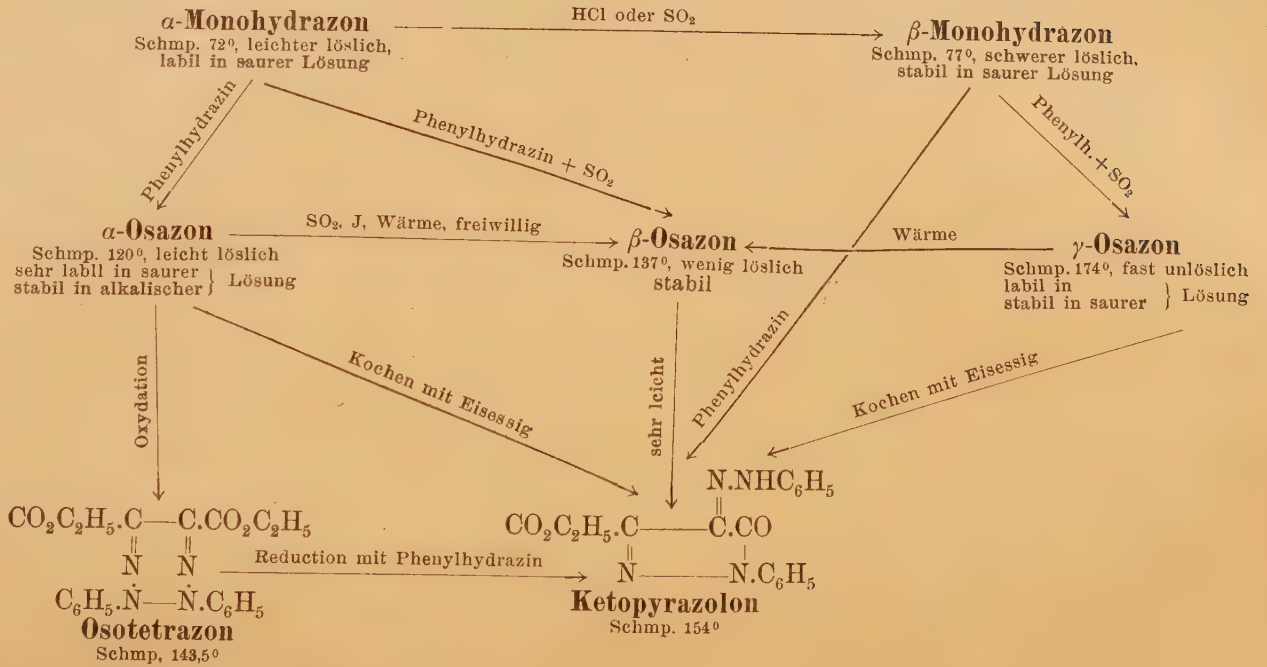
---

[1]) Berl. **24**. 3511 und **26**. 18. Vielleicht gehören noch hierher die isomeren Phenylhydrazon-o-nitrophenylglyoxylsäuren, von denen die niedriger schmelzende, in Alkali gelöst und durch Säuren wieder ausgeschieden, in die um 24° höher schmelzende Modification übergeht. Vergl. Berl. Ber. **23**. 3617 und 1574.

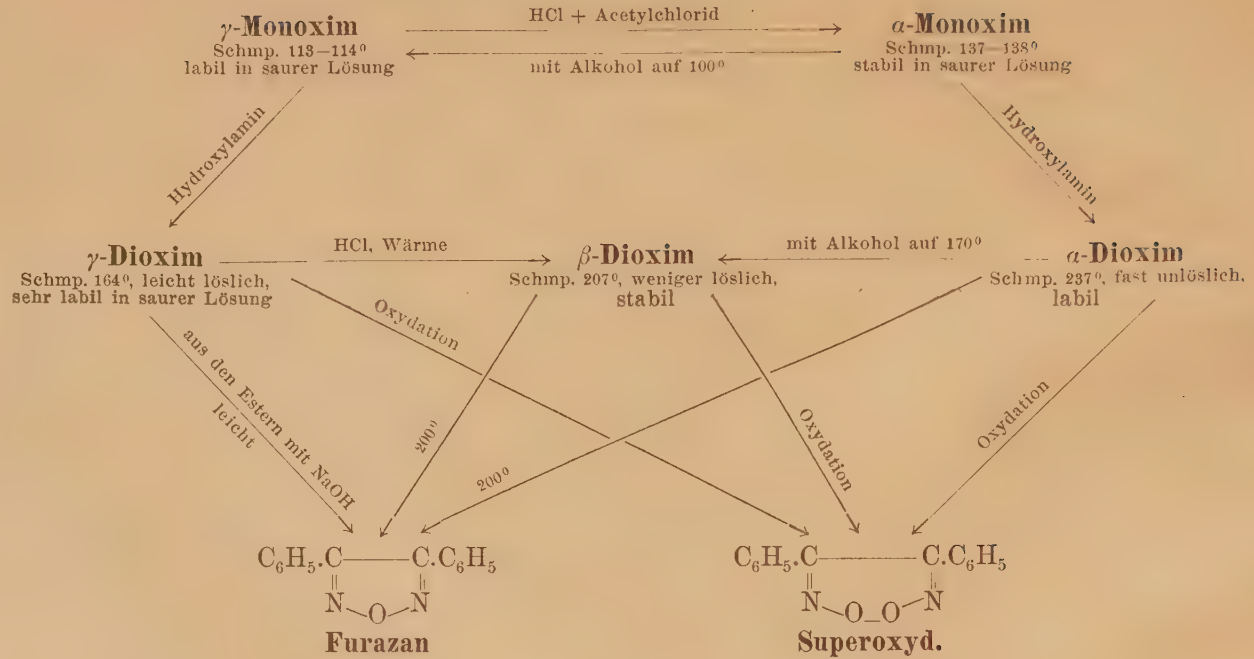
[2]) Berl. Ber. **16**. 1616, 2177. **21**. 792, 3517. **22**. 537, 565, 705, 3111.

[3]) Berl. Ber. **25**. 2142.

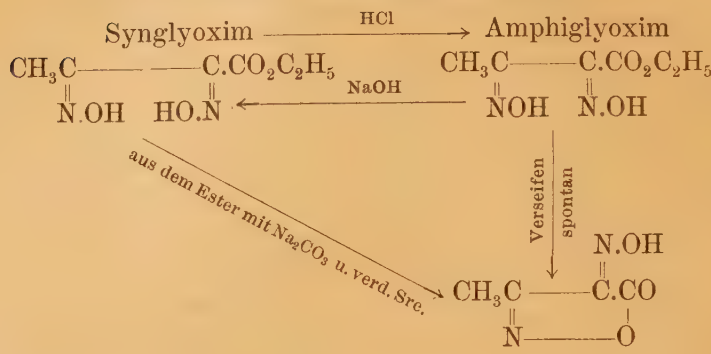
I. Phenylhydrazinderivate des Dioxobernsteinsäureesters.



II. Hydroxylaminderivate des Benzils.



III. Methylglyoximcarbonsäureester [1]).



ester [2]) an. Letztere zeigen nämlich als Körper, die eine Carbaethoxylgruppe enthalten, eine der Lactazambildung der Osazone entsprechende Ringschliessung, die Oxazolonbildung, die naturgemäss bei den Benzildioximen ausgeschlossen ist.

Es seien an dieser Stelle kurz auch die übrigen bekannt gewordenen Beispiele isomerer Glyoxime, die ebenfalls in ihrem Verhalten den Osazonen ähneln, aufgeführt. Es existiren drei Phenylglyoxime [3]) (aus Isonitrosoacetophenon), je zwei Chlorglyoxime [4]) (aus Chloral), Glyoximmono- und dicarbonsäuren (aus Dibrombrenztraubensäure bezw. Dioxyweinsäure [5]), ferner je zwei substituirte Diphenylglyoxime [6]) (aus Tolil, Ani-

[1]) Die Formeln entsprechen den von Werner-Hantzsch aufgestellten Theorien über Stereoisomerie bei Oximen. Vergl. Berl. Ber. **23**. 11.

[2]) Glyoxim heisst bekanntlich das Dioxim des Glyoxals HC—CH (N.OH, N.OH), das einfachste Dioxim.

[3]) Berl. Ber. **24**. 3497.

[4]) Berl. Ber. **25**. 705.

[5]) Berl. Ber. **25**. 904 und **24**. 1215, 1988.

[6]) Berl. Ber. **22**. 376 und **23**. 2065, 534.

sil, Cuminil und Nitrobenzil) und zwei Phenylglyoximcarbonsäuren[1]) (aus Isonitrosobenzoylessigester).

Nach den Untersuchungen von Victor Meyer und Auwers, Hantzsch und Anderen sind wahrscheinlich die isomeren Oxime bezw. Hydrazone strukturidentisch. Weiter ist es wahrscheinlich, dass, nachdem wir gesehen haben, wie sehr die Osazone in ihrem Verhalten den Dioximen gleichen, die Ursache ihrer Isomerieen die nämliche ist. Was dieselbe nun ist, ob sie Polymerie oder Stereoisomerie ist, wie Hantzsch[2]) und Andere annehmen, darüber lässt sich, solange die Gefrierpunktsmethoden keinen absolut sicheren Aufschluss über die wahre Moleculargrösse geben, noch kein festes Urteil fällen.

Endlich steht zu hoffen, dass weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf die homologen Dioxobernsteinsäureester noch manches Neue zur Aufklärung derartiger Erscheinungen beitragen werden.

---

[1]) Berl. Ber. **25**. 2160.

[2]) Berl. Ber. **23**. 11.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich Hermann Pauly, evangelischer Konfession, am 18. Juli 1870 zu Deutz a. Rh. als Sohn des Hütten- und Bergwerkdirektors Dr. Hermann Pauly und seiner Gattin Henriette geb. Wintgens. Im Sommer 1875 siedelten meine Eltern nach Lethmathe in Westfalen über, wo ich durch Privatunterricht meine erste Ausbildung genoss. Nach dem Tode meines Vaters, welcher seinem Berufe zum Opfer fiel, bezog ich Ostern 1879 die Sexta der Oberrealschule zu Iserlohn, um dieselbe jedoch schon im Herbst wieder zu verlassen. Von da an besuchte ich das Gymnasium Adolfinum zu Mörs, wohin meine Mutter, die ich im Jahre 1884 ebenfalls verlor, gezogen war. Ostern 1889 ging ich mit dem Zeugnis der Reife ab, um mich zunächst in Giessen und im zweiten Semester in Leipzig naturwissenschaftlichen Studien zu widmen. Mit Beginn des Sommersemesters 1890 wurde ich an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität immatrikuliert, ich habe derselben seitdem ohne Unterbrechung als akademischer Bürger angehört. Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

in Giessen:
Himstedt, Naumann, Pasch, Schön;
in Leipzig:
Ostwald, Wiedemann;
in Bonn:
Anschütz, Bredt, Hertz, Kekulé, Klingemann, Lorberg, Schaarschmidt.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus, vornehmlich Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Kekulé, sowie Herrn Prof. Dr. Anschütz und Herrn Privatdozenten Dr. Bredt für die vielseitige Anregung, die sie mir wahrend meines Studiums in Bonn zu Teil werden liessen.

Ferner ist es mir eine angenehme Pfiicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Anschütz für die liebenswürdige Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit hat zu Teil werden lassen, noch besonders zu danken.

Thesen.

1. Die Isomerie der Osazone des Dioxobernsteinsäureesters ist als räumliche Isomerie aufzufassen.
2. Die von Aschan gegen die Bredt'sche Kampherformel erhobenen Einwände sind zu verwerfen.
3. In dem mit Phenylessigester isomeren Reaktionsprodukt aus Diazoessigester und Benzol ist der Rest $=CH.CO_2R$ an zwei in Parastellung befindliche Kohlenstoffatome gebunden.
4. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von Wärme, Licht und Elektrizität in Metallen stehen in naher Beziehung zu einander.

Opponenten:

Dr. phil. Hans Reitter, 1. Unterrichts-Assistent.
Dr. phil. Robert Stollé, Vorlesungs-Assistent.
Cand. chem. Adolf Günther.